

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06134572
PUBLICATION DATE : 17-05-94

$$\text{Cu} + \text{Ni} + \text{Cr} + 2\text{Mo} \geq 0.75 (\%)$$

APPLICATION DATE : 26-10-92
APPLICATION NUMBER : 04287532

APPLICANT : KAWASAKI STEEL CORP;

INVENTOR : SAITO YOSHIYUKI;

INT.CL. : B23K 9/23 C22C 38/00 C22C 38/54

TITLE : METHOD FOR PREVENTING LOCAL
CORROSION OF WELD ZONE

$$\begin{aligned} P_{gc} = & (\text{Cu}_{bp} - \text{Cu}_{wm}) + 3 (\text{Cr}_{bp} - \text{Cr}_{wm}) + 2 (\text{Ni}_{bp} - \text{Ni}_{wm}) \\ & + 4 (\text{Mo}_{bp} - \text{Mo}_{wm}) \end{aligned}$$

II

ABSTRACT : PURPOSE: To improve corrosion resistance of steel itself used in seawater environment and improve local corrosion resistance of the weld zone by welding a steel base metal wherein Cu, etc., are contained in the specified range with a weld metal limited in a parameter expressed by the component difference between base metal and deposited metal Cu, etc., according to welding heat input.

CONSTITUTION: The steel consists of, by weight, 0.03-0.15% C, 0.1-0.5% Si, 0.7-1.8% Mn, $\leq 0.005\%$ S, $\leq 0.01\%$ P and 0.01-0.04% Al as essential components and further, consists of ≥ 1 kind among $\leq 2.0\%$ Cu, $\leq 2.0\%$ Ni, $\leq 3.0\%$ Cr and $\leq 1.0\%$ Mo in the range to satisfy the inequality I. Further, as necessary, the steel consisting of ≥ 1 kind among 0.01-0.08% Nb, 0.01-0.08% V, 0.003-0.04% Ti, $\leq 0.003\%$ B and 0.0005-0.01% Ca is welded with welding material where the galvanic corrosion parameter defined by the formula II is made to, by weight, to 3.5-0% by the specified heat input.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-134572

(43) 公開日 平成6年(1994)5月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 3 K 9/23		C 7920-4E		
C 2 2 C 38/00	3 0 1 B			
38/54				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-287532	(71) 出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通 1 丁目 1 番28号
(22) 出願日	平成4年(1992)10月26日	(72) 発明者	木村 光男 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
		(72) 発明者	今津 司 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
		(72) 発明者	斉藤 良行 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
		(74) 代理人	弁理士 小林 英一

(54) 【発明の名称】 溶接部における局部腐食の防止方法

(57) 【要約】

【目的】 溶接構造物の海水環境中での鋼材自身の耐食性を向上させ、かつ溶接部の局部腐食を軽減する適切な母材鋼板、溶接材料及び溶接条件の組合わせを提案する。

【構成】 Cu、Ni、Cr、Moを所定の範囲含有させた母材と溶着金属のCu、Cr、Ni、Moの成分差で表されるパラメータで限定される溶接金属で溶接を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、C:0.03~0.15%、Si:0.1~0.5%、Mn:0.7~1.8%、S:0.005%以下、P:0.01%以下及びAl:0.01~0.04%を基本成分として含有し、さらにCu:2.0%以下、Ni:2.0%以下、Cr:3.0%以下及びMo:1.0%以下の何れか1種以上を下記式

(1) を満足する範囲で含有し、さらに必要に応じてNb:0.01~0.08%、V:0.01~0.08%、Ti:0.003~0.04%、B:0.003%以下及びCa:0.0005~0.01%の何れか1種以上を含有し、残部Fe及び不可避免的な不純物よりなる鋼材を、下記式(2)で定義されるガルバニック腐食パラメータPgcが重量%で入熱3kJ/mm未満のときは-4.5~-1.0、入熱3kJ/mm以上、7kJ/mm未満のときは-4.0~-0.5、入熱7kJ/mm以上のときは-3.5~0となる溶接材料で溶接することを特徴とする溶接部における局部腐食の防止方法。

$$Cu + Ni + Cr + 2Mo \geq 0.75 (\%) \quad \dots (1)$$

$$Pgc = (Cubp - Cuwm) + 3(Crbp - Crwm) + 2(Nibp - Niwm) + 4(Mobp - Mowm) \dots (2)$$

ここで、例えば、Cubp、Cuwmは、それぞれ、母材、溶着金属のCu量(重量%)であり、他も同様である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、海水環境における母材部の腐食および溶接部における局部腐食の低減方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】海水中で鋼材を使用する場合、塗装、あるいは電気防食にて防食するのが一般的である。しかし、飛沫帯においては電気防食が使えないこと、また、塗装も剥離の問題などあり、必ずしも完全なものではない。また、構造物の構造によっては塗装作業、あるいはその補修が容易ではないために耐海水腐食性に優れた鋼材が要求されている。それらの要求に対して耐海水腐食性に優れた鋼材として耐海水鋼が製品化されている。しかし溶接構造物として考えた場合、鋼材の溶接性と共に、溶接部における局部腐食の問題がある。溶接部における局部腐食は応力集中につながり、破壊にいたる原因ともなるため大きな問題となる。

【0003】海水環境中における鋼材の溶接部の局部腐食は、鋼母材、溶接熱影響部、溶接金属という異なった組成、組織をもつ部分が電気化学的に使用して起こる所謂ガルバニック腐食である。したがってこの腐食を防止するには、耐食性に優れた鋼材を使用するとともに、それにあった溶接金属による溶接を考慮しなければならない。

【0004】母材と溶接熱影響部との間で起こる局部腐食は母材との熱履歴の差によって生じた異なった組織に起因するため、溶接熱影響部の組織を母材の組織と同一にすることで防止することができる。これに対しては、

溶接部を後熱処理する方法が考えられるが、大型構造物ではそれは困難である。溶接金属部の局部腐食は溶接金属の成分を母材よりも電気化学的に貴にすることで防止できるが、貴にしすぎるとまわりの溶接熱影響部が腐食されることとなる。したがって、鋼材と見合った溶接金属の成分が要求されることになる。このような技術として、所定の鋼材を3~6重量%のNiを含有した溶接材料で溶接するというように溶接金属の成分中のNiを母材より高くするとよいことが、例えば特開平1-142024号公報に示されている。また、母材と溶接金属とのCu、Niなどの成分の関係を指定することで局部腐食が防止できることが、例えばCORROSION89 PAPER NUMBER 304に示されている。しかし、これに規定されていない他の成分の影響も大きいので、局部腐食を十分に防止するには至っていない。

【0005】また、これらの元素の影響は母材成分が変わったり、溶接方法の違いなどにより変わってくる。これらのように、海水環境中で使用される溶接構造物用鋼の溶接部の局部腐食が防止できるような鋼材の成分、製造方法、溶接方法が改良されてきたが、決定的な解決手段は未だ確立しておらず、この目的を達成することが望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、溶接構造物として海水環境中で使用される鋼材自身の耐食性を向上させ、かつ溶接部が優れた耐局部腐食性を示す溶接方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】このような現状をふまえ、本発明者らは多くの実験、検討の結果、Cu、Cr、Ni、Moを所定の範囲含有させた鋼母材に、溶接入熱に応じて母材と溶着金属のCu、Cr、Ni、Moの成分差で表されるパラメータで限定される溶接金属で溶接することにより、溶接構造物用鋼の溶接部の局部腐食を防止できることを見出した。

【0008】すなわち、本発明は、重量%で、C:0.03~0.15%、Si:0.1~0.5%、Mn:0.7~1.8%、S:0.005%以下、P:0.01%以下及びAl:0.01~0.04%を基本成分として含有し、さらにCu:2.0%以下、Ni:2.0%以下、Cr:3.0%以下及びMo:1.0%以下の何れか1種以上を下記式(1)を満足する範囲で含有し、さらに必要に応じてNb:0.01~0.08%、V:0.01~0.08%、Ti:0.003~0.04%、B:0.003%以下及びCa:0.0005~0.01%の何れか1種以上を含有し、残部Fe及び不可避免的な不純物よりなる鋼材を、下記式(2)で定義されるガルバニック腐食パラメータPgcが重量%で入熱3kJ/mm未満のときは-4.5~-1.0、入熱3kJ/mm以上、7kJ/mm未満のときは-4.0~-0.5、入熱7kJ/mm以上のときは-3.5~0となる溶接材料で溶接することを特徴とする溶接部における局部腐食の防止方法である。

3

【0009】 $Cu+Ni+Cr+2Mo \geq 0.75$ (%) ... (1)

$Pgc = (Cubp-Cuwm) + 3(Crbp-Crwm) + 2(Nibp-Niwm) + 4(Mobp-Mowm) \dots (2)$

ここで、例えば、Cubp、Cuwmは、それぞれ、母材、溶着金属のCu量(重量%)であり、他も同様である。

【0010】

【作用】以下に本発明における鋼成分の限定理由を述べる。Cは強度確保のため、また溶接熱影響部の軟化を避けるために下限を0.03%(重量%以下同じ)とし、一方Cが0.15%を超えると母材および溶接部の靱性が劣化し、また溶接性が損なわれるので上限を0.15%とした。

【0011】Siは製鋼時の脱酸元素として必須であり0.1%以上必要であるが、多すぎるとその固溶硬化によって靱性が低下するので添加量範囲を0.1~0.5%とした。Moは焼入性を向上させ強度を確保するのに0.7%以上必要となるが、1.8%を超えると溶接性ならびに耐局部腐食性が劣化するので添加量範囲を0.7~1.8%とした。

【0012】Sは鋼中不純物として不可避な元素であるが、溶接金属と溶接熱影響部との境界のボンド部での局部腐食の原因となるため、上限を0.005%とした。Pは鋼中不純物として不可避な元素であるが、多量となると溶接性う損なう恐れがあるため上限を0.01%とした。Alは鋼の脱酸に不可欠であり最低0.01%は必要であるが0.04%を超えるとその酸化物を原因とする溶接割れの問題を生じるため、その範囲を0.01~0.04%とした。

【0013】さらに、Cu、Ni、Cr、MoをCu: 2.0%以下、Cr: 3.0%以下、Mo: 1.0%以下の範囲で、1種以上を下記式(1)を満足する範囲で含有する。

$Cu+Ni+Cr+2Mo \geq 0.75$ (%) ... (1)

Cuは耐海水腐食性を向上させ、また強度、靱性も向上させるが、その量が多いと熱間加工性、溶接性が悪化するため、添加量を2.0%以下とする。

【0014】NiはCuと同様耐海水腐食性と強度、靱性を向上させる元素であるが、2.0%を超えて添加すると製造コストを上昇させることになるため上限を2.0%とした。Crは耐海水腐食性を向上させると同時に、焼入性を向上させ強度上昇に効果があるが、3.0%を超えて含有すると溶接部の靱性を害するので、この値を上限とした。

【0015】Moは耐海水腐食性を向上させると同時に、焼入性を向上させ強度、靱性の向上に有用であるが、1.0%を超えると溶接性や靱性が劣化し、また経済的にも不利となるため、上限を1.0%とした。また、これらの元素何れか1種以上式(1)に示す範囲添加することにより、母材部の耐海水腐食性を確保できる。

【0016】以上が本発明で用いる母材鋼の基本成分であるが本発明の母材は、耐食性、強度、靱性を向上させるために、さらに必要に応じてNb、V、Ti、B、Caの何れか1種以上を含有させることができる。Nbは結晶粒を

4

微細化し靱性を向上させる効果があるが、0.01%未満ではその効果はなく、また0.08%を超えると溶接熱影響部の靱性を劣化させるので、添加量範囲を0.01~0.08%とした。

【0017】Vは強度を上げるのに効果があるが、0.01%未満ではその効果はなく、0.08%をこえると溶接熱影響部の靱性を劣化させるので添加量を0.01~0.08%とした。Tiは溶鋼の脱酸、鋼材の強度の確保のために有用な元素であるが、そのためには0.003%必要であり、一方0.04%を超えると母材ならびに溶接部の靱性が劣化するので、添加量範囲を0.003~0.04%とした。

【0018】Bは微量の添加で焼入性を向上させ強度、靱性の確保に有効であるが、0.003%を超えると母材ならびに溶接部の靱性を損なうため、上限を0.003%とした。Caは鋼中に不純物として存在するSを固定し、溶接金属と溶接熱影響部との境界のボンド部での局部腐食を防止するのに効果がある。そのためには0.0005%以上必要であり、一方0.01%を超えると清浄度の悪化を原因とする靱性の劣化をきたすため、添加量範囲を0.0005~0.01%とした。

【0019】次に、このような組成を有する鋼母材を圧延、焼戻しにより、ベイナイト中心の組織にすることが望ましい。その理由は、充分な強度、靱性を得るためと、溶接による熱サイクルと同じ効果をあらかじめ与えておくためである。溶接金属部の局部腐食を防ぐために、溶接金属部は鋼母材部より電気化学的に貴になるよう選択されなければならない。電位を貴にする合金成分としてCu、Cr、Niが効果的である。しかし、合金元素量を多くして電位を貴にし過ぎると、溶接金属部のまわりの電位が卑の部分で局部腐食を起こす可能性があるほか、溶接割れの問題が生じる。したがって溶接材料の成分範囲は限定されるが、溶着金属と母材のCu、Cr、Ni、Moの成分を下記のガルバニック腐食パラメータPgcで表して、重量%で入熱3kJ/mm未満のときは-4.5~-1.0、入熱3kJ/mm以上、7kJ/mm未満のときは-4.0~-0.5、入熱7kJ/mm以上の時は-3.5~0となる溶接材料で溶接することにより、溶接部における局部腐食を防止できる。ただし、

$Pgc = (Cubp-Cuwm) + 3(Crbp-Crwm) + 2(Nibp-Niwm) + 4(Mobp-Mowm) \dots (2)$

ここで、例えば、Cubp、Cuwmは、それぞれ、母材、溶着金属のCu量(重量%)であり、他も同様である。

【0020】なお、溶接入力によりPgcの制限範囲が異なるのは以下の理由からである。入熱量が低下すると溶接部に低温変態生成物が析出し、自然電位が低下するため耐食性を劣化させ、Pgcの制限範囲を低下させる。そのため入熱3kJ/mm未満ではPgcが-4.5未満ではHAZ部に-1.0をこえると溶接金属に局部腐食が発生する。入熱3kJ/mm以上、7kJ/mm未満ではPgcが-4.0未満でHAZ部に、-0.5をこえると溶接金属に局部腐食が発生す

(4)

特開平6-134572

5

る。入熱7kJ/mm以上ではPgcが-3.5未満でHAZ部に、0をこえると溶接金属に局部腐食が発生する。

【0021】

【実施例】各組成の100kg鋼塊を溶製し、制御圧延後、焼き入れ焼戻し処理を行い15mm厚鋼板を製造した。これらの鋼板をV開先に加工し、種々の溶接金属を使い入熱を変えた溶接（SAW）により溶接した。本発明法の試験片母材と溶着金属の成分をそれぞれ表1及び表2に示す。また比較法の試験母材と溶着金属の成分をそれぞれ表3及び表4に示す。母材および表面の溶接部を含む部分から腐食試験片をとり、人工海水中で6か月間の回転浸漬試験を行った。試験結果をガルバニック腐食パラメータPgcとともに、表2及び表4に併せて示している。腐食度は母材部の全面腐食速度および溶接部の局部

6

腐食の最大深さで表し、最大深さの正の値は溶接熱影響部の、負の値は溶着金属部の腐食を示している。母材部にCu、Ni、Cr、Moを本発明の範囲内で添加し、さらにPgcを適切な範囲にすることにより全面腐食速度が低く、さらに溶接部の局部腐食が抑制されていることがわかる。

【0022】一方、比較例16、17の様に母材部のCu、Ni、Cr、Moが不足している場合は全面腐食速度が大きく、かつ局部腐食も発生する。さらに、18、19、20のよう

10

にPgcが大きすぎる場合は溶接金属部に、Pgcが小さすぎる場合溶接熱影響部に局部腐食が発生する。

【0023】

【表1】

(5)

特图平6-134572

7

8

母材 鋼 板 (wt%)													PI*
C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	Cu	Cr	Ni	Mo	Pi	B	
1	0.050	0.22	1.41	0.002	0.001	0.025	0.015	0.15	0.69				0.85
2	0.050	0.22	1.41	0.002	0.001	0.025	0.015	0.16	0.69				0.85
3	0.050	0.22	1.41	0.002	0.001	0.025	0.015	0.16	0.69				0.85
4	0.061	0.31	1.23	0.018	0.003	0.041	0.001	1.25				0.0024	1.25
5	0.073	0.14	1.52	0.003	0.002	0.022	0.024	0.24	0.49	0.15			1.81
6	0.073	0.14	1.52	0.003	0.002	0.022	0.024	0.24	0.49	0.15			1.81
7	0.073	0.14	1.52	0.003	0.002	0.022	0.024	0.24	0.49	0.15			1.81
8	0.072	0.15	1.24	0.003	0.002	0.024	0.023	0.50		0.21	0.020	0.0005	0.92
9	0.072	0.15	1.24	0.003	0.002	0.024	0.023	0.50		0.21	0.020	0.0005	0.92
10	0.050	0.14	1.03	0.002	0.002	0.022	0.024	0.98	0.70	0.31	0.008	0.0001	2.30
11	0.050	0.14	1.03	0.002	0.002	0.022	0.024	0.98	0.70	0.31	0.008	0.0001	2.30
12	0.040	0.14	1.03	0.002	0.002	0.022	0.024		1.12			0.0001	1.12
13	0.040	0.23	1.25	0.015	0.003	0.032		0.21	1.02				1.46
14	0.040	0.23	1.25	0.015	0.003	0.032		0.21	1.02				1.46
15	0.040	0.23	1.25	0.015	0.003	0.032		0.21	1.02				1.46

PI* = Cu + Cr + Ni + 2Mo

[0024]

[表2]

(6)

特開平6-134572

9

10

		溶接入熱 (kJ/cm)	溶 着 金 属 (wt%)					腐食速度 (mm/yr)	最大深さ (mm/yr)
			Cu	Cr	Ni	Mo	Pgc		
1	本 発 明 法	2.2	0.11	0.11	1.48		-1.56	0.21	0.14
2		4.5	0.13	0.01	1.41		-1.44	0.23	0.11
3		10.3	0.13	0.01	1.25		-1.12	0.23	0.07
4		4.2	0.03	1.53	0.62		-2.11	0.19	-0.06
5		2.5	0.38	1.58	0.88	0.41	-4.36	0.16	0.46
6		4.6	0.35	1.45	0.84	0.38	-3.74	0.16	0.41
7		11.0	0.29	1.39	0.77	0.37	-3.32	0.15	0.39
8		2.3	0.02	1.04	0.14	0.35	-2.48	0.20	0.12
9		4.5	0.02	0.89	0.13	0.33	-1.93	0.22	-0.03
10		2.7	1.05		1.75	0.45	-2.73	0.14	0.29
11		5.1	1.04		1.75	0.42	-2.60	0.14	0.31
12		4.4	0.05	0.01	1.38		-0.60	0.20	-0.22
13		2.0	0.31	1.27	0.74	0.11	-2.31	0.19	0.14
14		4.5	0.31	1.26	0.74	0.09	-2.20	0.18	0.15
15		11.0	0.29	1.17	0.69	0.08	-1.77	0.19	0.11

[0025]

[表3]

11

(7)

	母材 鋼 板 (wt%)											
	C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	Cu	Cr	Ni	Mo	P1*
15	0.070	0.14	1.24	0.003	0.003	0.023	0.025	0.01	0.01	0.02	0.00	0.04
17	0.070	0.14	1.24	0.003	0.003	0.023	0.025	0.01	0.01	0.02	0.00	0.04
18	0.140	0.14	1.03	0.002	0.002	0.022	0.024			1.12		1.12
19	0.140	0.14	1.03	0.002	0.002	0.022	0.024			1.12		1.12
20	0.140	0.14	1.03	0.002	0.002	0.022	0.024			1.12		1.12
21	0.073	0.14	1.52	0.003	0.002	0.022	0.024	0.24	0.00	0.69	0.00	0.93
22	0.073	0.14	1.52	0.003	0.002	0.022	0.024	0.24	0.00	0.69	0.00	0.93
23	0.073	0.14	1.52	0.003	0.002	0.022	0.024	0.24	0.00	0.69	0.00	0.93

P1* = Cu + Cr + Ni + 2Mo

12

特開平6-134572

[0026]

[表4]

(8)

特開平6-134572

13

		溶接入熱 (kJ/mm)	溶着金屬(wt%)					腐食速度 (mm/yr)	最大深さ (mm/yr)
			Cu	Cr	Ni	Mo	Pgc		
16	比較	2.3	0.05	0.01	0.85		-1.70	0.52	1.14
17		4.7	0.05	0.01	0.82		-1.64	0.56	1.36
18		2.2	0.05	0.01	0.71		0.74	0.26	-2.26
19		4.5	0.05	0.01	0.77		0.62	0.25	-2.09
20		11.0	0.05	0.01	0.86		0.44	0.30	-1.41
21	法	2.5	0.21	0.01	3.24	0.02	-5.18	0.29	3.52
22		4.3	0.20	0.01	2.96	0.02	-4.61	0.32	3.22
23		10.7	0.18	0.01	2.75	0.02	-4.17	0.30	3.41

14

【0027】

【発明の効果】以上に示したように、本発明により、海水環境中での溶接部の全面腐食速度が低下し、さらに局

部腐食が防止できる。特に塗装が十分な防食手段とならないような環境中で使用される構造物において有用であり、産業上の意義は大きい。